

Propylene-based block copolymers and process for preparing same**Patent number:** DE3541959**Publication date:** 1986-06-26**Inventor:** TAJIMA YOSHIO (JP); GANNO YASUHIKO (JP);
UCHIDA WATARU (JP); SUGITA SHOJI (JP); KAWABE
KIYOSHI (JP); IWASAKI YOSHIHARU (JP)**Applicant:** NIPPON OIL CO LTD (JP)**Classification:****- international:** C08F297/08; C08F210/14; C08F210/06; C08F4/46**- european:** C08F297/08**Application number:** DE19853541959 19851127**Priority number(s):** JP19840249786 19841128**Also published as:**

JP61127716 (A)

GB2167423 (A)

Report a data error here

Abstract not available for DE3541959

Abstract of corresponding document: **GB2167423**

A propylene/branched alpha -olefin block copolymer comprising propylene and a branched alpha -olefin having 5 to 12 carbon atoms, prepared using a catalyst comprising (1) a solid material containing at least magnesium and titanium, (2) an organometallic compound and (3) an electron donor, said block copolymer: (a) comprising 5-95% by weight of said propylene and 95-5% by weight of said branched alpha -olefin having 5 to 12 carbon atoms; (b) having an intrinsic viscosity of 0.5 to 10 dl/g (in decalin at 135 DEG C); (c) having at least one melting point not lower than 145 DEG C among melting points measured by a differential scanning calorimeter (DSC); and (d) having a modulus of flexural rigidity of 8,000 to 15,000 kg/cm² (according to ASTM D-747-70). -

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3541959 A1

⑳ Aktenzeichen: P 35 41 959.8
㉑ Anmeldetag: 27. 11. 85
㉒ Offenlegungstag: 26. 6. 86

㉓ Int. Cl. 4:
C 08 F 297/08
C 08 F 4/46
C 08 F 210/14
C 08 F 210/06

Behördeneigentum

DE 3541959 A1

㉔ Unionspriorität: ㉔ ㉔ ㉔
28.11.84 JP 249786/84

㉕ Anmelder:
Nippon Oil Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

㉖ Vertreter:
Strehl, P., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing.;
Schübel-Hopf, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw.;
Schulz, R., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.- u.
Rechtsanw., 8000 München

㉗ Erfinder:
Tajima, Yoshio, Tokio/Tokyo, JP; Ganno, Yasuhiko,
Ebina, Kanagawa, JP; Uchida, Wataru; Sugita,
Shoji; Kawabe, Kiyoshi, Yokohama, Kanagawa, JP;
Iwasaki, Yoshiharu, Tokio/Tokyo, JP

㉘ Propylen-Blockcopolymere und Verfahren zu ihrer Herstellung

Ein Propylen/verzweigtes α -Olefin-Blockcopolymeres wird zur Verfügung gestellt, welches die Einheiten von Propylen und einem verzweigten α -Olefin mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen enthält und das mit Hilfe eines Katalysators erhältlich ist, der (1) eine feste Substanz, die mindestens Magnesium und Titan enthält, (2) eine Organometallverbindung und (3) einen Elektronendonator umfaßt. Dieses Blockcopolymere

- (a) enthält 5 bis 95 Gewichtsprozent der Propyleinheiten und 95 bis 5 Gewichtsprozent der Einheiten des verzweigten α -Olefins mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen;
- (b) hat eine Grenzviskositätszahl von 0,5 bis 10 dl/g, gemessen in Decalin bei 135°C;
- (c) besitzt unter den durch Differential-Scanningcalorimetrie (DSC) gemessenen Schmelzpunkten mindestens einen Schmelzpunkt, der nicht weniger als 145°C beträgt; und
- (d) hat einen Biege-Elastizitätsmodul von 8000 bis 15000 kg/cm², bestimmt nach ASTM D-747-70.

DE 3541959 A1

PATENTANWÄLTE
STREHL SCHÜBEL-HOPF SCHULZ
WIDENMAYERSTRASSE 17, D-8000 MÜNCHEN 22

3541959

DIPL. ING. PETER STREHL
DIPL. CHEM. DR. URSULA SCHÜBEL-HOPF
DIPL. PHYS. DR. RÜTGER SCHULZ
AUCH RECHTSANWALT BEI DEN
LANDGERICHTEN MÜNCHEN I UND II

ALSO EUROPEAN PATENT ATTORNEYS

TELEFON (089) 223911
TELEX 5214036 SSSM D
TELECOPIER (089) 223915

DEA 23 206

27. November 1985

NIPPON OIL COMPANY, LIMITED
Tokio / Japan

Propylen-Blockcopolymere und Verfahren zu ihrer
Herstellung

Patentansprüche

1. Propylen/verzweigtes α -Olefin-Blockcopolymeres,
das mindestens einen Propylenblock und mindestens einen
Block aus einem verzweigten α -Olefin mit 5 bis 12
Kohlenstoffatomen enthält, erhältlich mit Hilfe eines
5 Katalysators, der (1) eine feste Substanz, die min-
destens Magnesium und Titan enthält, (2) eine Organo-
metallverbindung und (3) einen Elektronendonator umfaßt,
wobei das Blockcopolymere folgende Eigenschaften besitzt:
 - 10 (a) es enthält 5 bis 95 Gewichtsprozent der Propylen-
einheiten und 95 bis 5 Gewichtsprozent der Ein-
heiten des verzweigten α -Olefins mit 5 bis 12
Kohlenstoffatomen;
 - (b) es besitzt eine Grenzviskositätszahl von 0,5
15 bis 10 dl/g, gemessen in Decalin bei 135°C;

3541959

- (c) es besitzt unter den durch Differential-Scanning-calorimetrie (DSC) gemessenen Schmelzpunkten mindestens einen Schmelzpunkt, der nicht unterhalb 145°C liegt, und
- 5 (d) es hat einen Biege-Elastizitätsmodul (modulus of flexural rigidity) von 8000 bis 15000 kg/cm², gemessen nach ASTM D-747-70.
2. Blockcopolymeres nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das verzweigte α -Olefin 4-Methyl-1-penten
- 10 ist.
3. Verfahren zur Herstellung eines Blockcopolymeren aus Propylen und einem verzweigten α -Olefin durch Block-
- 15 copolymerisation von Propylen mit einem verzweigten α -Olefin mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen in Gegenwart eines Katalysators, der (1) eine mindestens Magnesium und Titan enthaltende feste Substanz, (2) eine Organometall-
- 20 verbindung und (3) einen Elektronendonator umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß eine mindestens zwei Stufen umfassende Polymerisation durchgeführt wird, wobei in der ersten Polymerisationsstufe eine Temperatur von nicht mehr als 50°C eingehalten wird und die zweite Polymerisationsstufe bei einer Temperatur von nicht weniger als 50°C in Ab-
- 25 wesenhheit des in der ersten Stufe verwendeten Polymeren durchgeführt wird, und ein Blockcopolymeres gebildet wird, welches folgende Eigenschaften aufweist:
- (a) es enthält 5 bis 95 Gewichtsprozent der Propylen-
- 30 einheiten und 95 bis 5 Gewichtsprozent der Einheiten des verzweigten α -Olefins mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen;
- (b) es besitzt eine Grenzviskositätszahl von 0,5 bis 10 dl/g, gemessen in Decalin bei 135°C;
- 35 (c) es besitzt unter den durch Differential-Scanning-calorimetrie (DSC) gemessenen Schmelzpunkten mindestens einen Schmelzpunkt, der nicht unterhalb 145°C liegt, und

3541959

- (d) es hat einen Biege-Elastizitätsmodul (modulus of flexular rigidity) von 8000 bis 15000 kg/cm², gemessen nach ASTM D-747-70.
- 5 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Polymerisationsstufe der α -Olefinblock und in der zweiten Polymerisationsstufe der Propylenblock gebildet wird.
- 10 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Polymerisationsstufe das α -Olefin in Gegenwart oder in Abwesenheit eines Lösungsmittels polymerisiert wird, danach nicht umgesetztes α -Olefin aus dem Polymerisationssystem entfernt wird
- 15 und schließlich die zweite Polymerisationsstufe unter Zufuhr von Propylen in Gegenwart oder Abwesenheit eines Lösungsmittels vorgenommen wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5,
- 20 dadurch gekennzeichnet, daß die erste Polymerisationsstufe bei einer Temperatur von 20 bis 50°C durchgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 6,
- 25 dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Polymerisationsstufe bei einer Temperatur von 50 bis 90°C durchgeführt wird.

3541959

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Blockcopolymere aus Propylen und einem verzweigten α -Olefin mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen.

- 5 Zur Verbesserung der Wärmebeständigkeit und Schlagfestigkeit von Polymeren auf Basis von Propylen hat man bisher eine Methode angewendet, bei der ein Ethylen-4-Methyl-1-penten-Copolymeres oder ein Propylen-4-Methyl-1-penten-Copolymeres eingesetzt wird, um ein Material herzustellen,
10 das wohlausgewogene Wärmebeständigkeit und Schlagfestigkeit aufweist, wie es in den offengelegten japanischen Patentanmeldungen 137116/1980 und 81326/1981 beschrieben ist. Nach diesen bekannten Verfahren wird zwar die Schlagfestigkeit verbessert, es treten jedoch Nachteile
15 im Hinblick auf die Wärmebeständigkeit auf und insbesondere die Wärmeverformungstemperatur wird erniedrigt. Da außerdem diese Copolymeren statistische Copolymere sind, wird der Anteil an gebildeten amorphen Polymeren groß, wodurch Schwierigkeiten bei der Herstellung, wie beispielsweise das Verstopfen der Reaktionsgefäße, auftreten.
20

- Das Vermischen verschiedener Homopolymerer miteinander kann eine Lösung für das vorstehende Problem sein, es
25 ist jedoch schwierig, durch Vermischen eine homogene Dispersion herzustellen und beim Vermischen tritt leicht der thermische Abbau des Polymeren ein.

- Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Block-
30 copolymere auf Basis von Propylen zur Verfügung zu stellen, die im Vergleich mit Homopolymeren aus den gleichen Monomerbestandteilen oder deren Gemischen überlegene thermische Eigenschaften aufweisen, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung zu schaffen.

3541959

Wenn auch manche Polymerge mische überlegene thermische Eigenschaften besitzen, ist doch ihr optimaler Mischungsbereich extrem schmal und zum Vermischen sind hohe Temperaturen erforderlich, so daß leicht der Abbau der Polymeren verursacht wird und das Erzielen einer gleichförmigen Dispersion erschwert wird.

Erfindungsgemäß sollen Blockcopolymere auf Basis von Propylen zugänglich gemacht werden, durch welche die vorstehenden Nachteile überwunden werden. Die erfindungsgemäßen Blockcopolymeren sollen hohe Steifigkeit über einen weiten Bereich der Zusammensetzung zeigen, hohe Wärmebeständigkeit, speziell hohe Wärmeverformungstemperatur, besitzen und bei ihrer Herstellung soll nur ein geringer Anteil an amorphen Polymeren als Nebenprodukt entstehen. Es ist ferner Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung dieser Blockcopolymeren zu schaffen. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß mit Hilfe von kristallinen Blockcopolymeren mit überlegenen thermischen Eigenschaften gelöst, die durch Blockcopolymerisation von Propylen und einem verzweigten α -Olefin mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen erhalten werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Blockcopolymeres aus Propylen und einem verzweigten α -Olefin mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, welches erhältlich ist in Gegenwart eines Katalysators, der (1) ein festes Material, das mindestens Magnesium und Titan enthält, (2) eine Organometallverbindung und (3) einen Elektronendonator umfaßt, und das folgende Eigenschaften (a) bis (d) aufweist:

- (a) der Anteil der Propyleneinheiten beträgt 5 bis 95 Gewichtsprozent und der Anteil der Einheiten des verzweigten C_5 - C_{12} - α -Olefins beträgt 5 bis 95 Gewichtsprozent;
- (b) eine Grenzviskositätszahl (intrinsic Viskosität), bestimmt in Decalin bei 135°C, von 0,5 bis 10 dl/g;

3541959

- (c) mindestens einer der mit Hilfe eines Differential-Scanningcalorimeters (DSC) gemessenen Schmelzpunkte beträgt nicht weniger als 145°C; und
- (d) der Biege-Elastizitätsmodul (modulus of flexural rigidity) (gemäß ASTM D-747-70) beträgt 8000 bis 15000 kg/cm².

Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung eines Blockcopolymeren aus Propylen und einem verzweigten α -Olefin, das die nachstehenden Eigenschaften (a) bis (d) besitzt, durch Copolymerisation von Propylen mit einem verzweigten α -Olefin mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen in Gegenwart eines Katalysators, der (1) ein festes Material, das mindestens Magnesium und Titan enthält, (2) eine Organometallverbindung und (3) einen Elektronendonator umfaßt, wobei die Copolymerisation eine erste Polymerisationsstufe und eine zweite Polymerisationsstufe einschließt, die erste Polymerisationsstufe bei einer Temperatur von nicht mehr als 50°C und die zweite Polymerisationsstufe bei einer Temperatur von nicht weniger als 50°C und im wesentlichen in Abwesenheit des in der ersten Polymerisationsstufe verwendeten Monomeren durchgeführt wird:

- (a) der Anteil der Propyleneinheiten beträgt 5 bis 95 Gewichtsprozent und der Anteil der Einheiten des verzweigten C₅-C₁₂- α -Olefins beträgt 95 bis 5 Gewichtsprozent;
- (b) eine Grenzviskositätszahl (intrinsic Viskosität), bestimmt in Decalin bei 135°C, von 0,5 bis 10 dl/g;
- (c) mindestens einer der mit Hilfe eines Differential-Scanningcalorimeters (DSC) gemessenen Schmelzpunkte beträgt nicht weniger als 145°C; und
- (d) der Biege-Elastizitätsmodul (modulus of flexural rigidity) (gemäß ASTM D-747-70) beträgt 8000 bis 15000 kg/cm².

Die Erfindung wird nachstehend anhand bevorzugter Ausführungsformen beschrieben.

(A) Blockcopolymeres

5 (a) Zusammensetzung

Das erfindungsgemäße Blockcopolymeres ist ein kristallines Blockcopolymeres, das die Einheiten von Propylen und eines verzweigten C_5-C_{12} - α - Olefins enthält und das
10 stereospezifische Struktur hat.

Die Zusammensetzung des Copolymeren ist derart, daß das Gewichtsverhältnis von Propylen zu verzweigtem C_5-C_{12} - α -Olefin im Bereich von 95:5 bis 5:95, vorzugsweise
15 95:5 bis 40:60 und insbesondere von 90:10 bis 70:30, liegt.

Wenn der Propylengehalt des Copolymeren 95 Gewichtsprozent überschreitet, wird die Wärmeverformungstemperatur des Copolymeren gleich der von Polypropylen und somit niedrig, wenn jedoch der Propylengehalt weniger als
20 5 Gewichtsprozent beträgt, nimmt die Wärmeverformungstemperatur des Copolymeren etwa den gleichen Wert wie die von Poly-4-methyl-1-penten an und es wird daher kein Copolymeres mit hoher Wärmeverformungstemperatur erhalten.
25

(b) Grenzviskositätszahl (intrinsic Viskosität)

Die Grenzviskositätszahl $[\eta]$ des Copolymeren gemäß der
30 Erfindung liegt im Bereich von 0,5 bis 10 dl/g, vorzugsweise 1 bis 5 dl/g, gemessen in Decalin bei 135°C. Wenn der Wert niedriger als 0,5 ist, läßt sich das Copolymeres wegen der zu niedrigen Schmelzviskosität schwierig verformen und wenn der Wert 10 überschreitet, ist es
35 schwierig, die Verformung durchzuführen, weil die Schmelzviskosität zu hoch ist und weil das Polymere extrem schlechte Fließeigenschaften besitzt.

3541959

(c) Schmelzpunkt

- Das erfindungsgemäße Copolymere ist ein kristallines Blockcopolymeres auf Basis von Propylen. Ein Block besteht aus den Einheiten von Propylen und schmilzt gewöhnlich im Bereich von 100 bis 170°C, während der andere Block durch ein verzweigtes C₅-C₁₂- α - Olefin gebildet ist und im Bereich von 100 bis 250°C schmilzt.
- 10 Der hier genannte Schmelzpunkt bedeutet die Lage eines Schmelzmaximums, das durch die Messung unter Verwendung eines Differential-Scanningcalorimeters (DSC) erhalten wird.
- 15 Mindestens einer der vorstehend genannten Schmelzpunkte darf nicht niedriger als 145°C sein, sonst wird die Wärmeverformungstemperatur des Copolymeren in unerwünschter Weise erniedrigt.

20 (d) Biege-Elastizitätsmodul (modulus of flexural rigidity)

- Der Biege-Elastizitätsmodul des erfindungsgemäßen Copolymeren, gemessen nach der ASTM-Methode D-747-70, liegt im Bereich von 8000 bis 15000 kg/cm². Wenn der Wert weniger als 8000 kg/cm² beträgt, ist das Copolymere weich und besitzt niedere Wärmeverformungstemperatur. Ein Biege-Elastizitätsmodul von mehr als 15000 kg/cm² ist nicht wünschenswert, weil dann das Copolymere sehr brüchig wird, wenn auch die Steifigkeit hoch ist.

(B) Copolymerisation

(a) Katalysator

- 35 Der erfindungsgemäß eingesetzte Katalysator besteht aus einer Kombination aus (1) einer festen Substanz, die mindestens Magnesium und Titan enthält, (2) einer Organometallverbindung und (3) einem Elektronendonator. Zu Bei-

3541959

spielen für die feste Substanz gehören Materialien, die durch Auftragen von Titanverbindungen auf feste anorganische Träger mit Hilfe bekannter Methoden erhalten werden. Zu Beispielen für geeignete anorganische feste

5 Träger gehören metallisches Magnesium, Magnesiumhydroxid, Magnesiumcarbonat, Magnesiumoxid und Magnesiumchlorid; Doppelsalze, Doppeloxide, Carbonate, Chloride und Hydroxide, die jeweils ein Magnesiumatom und ein Metall bzw. Element aus der aus Silicium, Aluminium und Calcium

10 bestehenden Gruppe enthalten, sowie Materialien, die durch Behandlung oder Umsetzung dieser anorganischen festen Träger mit Sauerstoffverbindungen, Schwefelverbindungen, Kohlenwasserstoffen, halogenhaltigen Substanzen, Siliciumverbindungen, Stickstoffverbindungen oder Phos-

15 phorverbindungen gebildet werden.

Zu Beispielen für geeignete Sauerstoffverbindungen gehören Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ether, Carbonsäuren und deren Derivate. Als Schwefelverbindungen werden Thiophen

20 und Thiole bevorzugt. Als Kohlenwasserstoffe werden vorzugsweise aromatische Kohlenwasserstoffe eingesetzt; zu Beispielen dafür gehören Durol, Anthracen und Naphthalin. Als halogenhaltige Substanzen werden halogenierte Kohlenwasserstoffe bevorzugt; zu Beispielen für diese Ver-

25 bindungen gehören 1,2-Dichlorethan, n-Butylchlorid, t-Butylchlorid und p-Dichlorbenzol.

Bevorzugte Beispiele für Siliciumverbindungen sind Tetraethoxysilan, Vinyltriethoxysilan und Allyltriethoxysilan. Zu Beispielen für Stickstoffverbindungen gehören

30 Säureamide, Amine und Nitrile, wobei Benzoessäureamid, Pyridin und Benzonitril besonders bevorzugt werden. Zu Beispielen für Phosphorverbindungen gehören Phosphate und Phosphite, wobei Triphenylphosphit, Triphenylphosphat, Tri-n-butylphosphit und Tri-n-butylphosphat besonders

35 bevorzugt werden.

Als andere bevorzugte Beispiele für die erfindungsgemäß eingesetzte feste Substanz lassen sich Reaktionsprodukte

3541959

von Organomagnesiumverbindungen, z.B. Grignard-Verbindungen, und Titanverbindungen erwähnen. Zu Beispielen für Organomagnesiumverbindungen gehören solche der allgemeinen Formeln RMgX , R_2Mg und RMg(OR) , wobei R ein organischer Rest und X ein Halogenatom bedeuten, und Etherkomplexe dieser Verbindungen, sowie Substanzen, die durch Modifizieren dieser Organomagnesiumverbindungen mit anderen Organometallverbindungen, wie beispielsweise Organonatrium, Organolithium, Organokalium, Organobor, Organocalcium und Organozink, erhältlich sind.

Zu Beispielen für erfindungsgemäß eingesetzte Titanverbindungen gehören Halogenide, Alkoxyhalogenide, Oxide und halogenierte Oxide des Titans. Zu konkreteren Beispielen gehören Verbindungen des vierwertigen Titans, wie Titanetetrachlorid, Titanetetrabromid, Titanetetraiodid, Monoethoxytrichlortitan, Diethoxydichlortitan, Triethoxymonochlortitan, Tetraethoxytitan, Monoisopropoxytrichlortitan, Diisopropoxydichlortitan und Tetraisopropoxytitan; Titantrihalogenide, die durch Reduktion von Titanettrahalogeniden mit Wasserstoff, Aluminium, Titan oder Organometallverbindungen erhältlich sind, sowie dreiwertige Titanverbindungen, wie Verbindungen, die durch Reduktion von vierwertigen Alkoxytitanhalogeniden mit Organometallverbindungen erhältlich sind. Unter diesen Titanverbindungen werden Verbindungen des vierwertigen Titans besonders bevorzugt.

Die nachstehenden Systeme sind typische Beispiele für die erfindungsgemäß eingesetzte feste Substanz: MgO-RX-TiCl_4 (JA-PS 3514/76), $\text{MgO-AlCl}_3\text{-TiCl}_4$ (JA-OS 134789/79), $\text{Mg-SiCl}_4\text{-ROH-TiCl}_4$ (JA-PS 23864/75), $\text{MgCl}_2\text{-Al(OR)}_3\text{-TiCl}_4$ (JA-PS 152/76 und JA-PS 15111/77), $\text{MgCl}_2\text{-aromatische Kohlenwasserstoffe-TiCl}_4$ (JA-PS 48915/77), $\text{MgCl}_2\text{-SiCl}_4\text{-ROH-TiCl}_4$ (JA-OS 106581/74), $\text{Mg(OOCR)}_2\text{-Al(OR)}_3\text{-TiCl}_4$ (JA-PS 11710/77), $\text{MgCl}_2\text{-RX-TiCl}_4$ (JA-OS 42584/77), $\text{Mg-POCl}_3\text{-TiCl}_4$ (JA-PS 153/76), $\text{MgCl}_2\text{-AlOCl-TiCl}_4$

(JA-PS 15316/79), RMgX-TiCl_4 (JA-PS 39470/75),
 $\text{MgCl}_2\text{-CH}_2\text{=CHSi(OR)}_3\text{-P(OR)}_3\text{-ROR-TiCl}_4$ (JA-OS 71608/85)
 und $\text{MgCl}_2\text{-CH}_2\text{=CHSi(OR)}_3\text{-O(OR)}_3\text{-TiCl}_4$ (JA-OS 129203/84).

- 5 Als Beispiele für die erfindungsgemäß eingesetzte Organometallverbindung (2) eignen sich Organometallverbindungen von Metallen der Gruppen I bis IV des Periodensystems der Elemente, die als Komponente von Ziegler-Katalysatoren bekannt sind. Speziell Organoaluminiumverbindungen und Organozinkverbindungen werden bevorzugt.
- 10 Zu konkreteren Beispielen gehören Organoaluminiumverbindungen der allgemeinen Formeln R_3Al , R_2AlX , RAlX_2 , R_2AlOR , RAl(OR)X und $\text{R}_3\text{Al}_2\text{X}_3$, worin die Reste R gleich oder verschieden sind und jeweils für eine Alkyl- oder Arylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen stehen und X ein Halogenatom ist, sowie Organozinkverbindungen der allgemeinen Formel R_2Zn , in der die Reste R gleich oder verschieden sind und jeweils eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeuten. Geeignete Beispiele dafür
- 20 sind Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Trihexylaluminium, Trioctylaluminium, Diethylaluminiumchlorid, Ethylaluminiumdichlorid, Diethylaluminiummethoxid, Ethylaluminiumsesquichlorid, Diethylzink und Gemische solcher Verbindungen.
- 25 Die Menge der erfindungsgemäß eingesetzten Organometallverbindungen unterliegt keiner speziellen Begrenzung; normalerweise liegt sie jedoch im Bereich von 0,1 bis 1000 Mol pro Mol der Titanverbindung.
- 30 Zu Beispielen für den erfindungsgemäß verwendeten Elektronendonator (3) gehören Carbonsäureester, Ether, Ketone, Alkohole und Kieselsäureester. Besonders bevorzugt werden Kieselsäureester, wie Tetraethoxysilan, Monophenyltriethoxysilan und Monophenyltrimethoxysilan.
- 35

Die Menge des erfindungsgemäß eingesetzten Elektronendonors ist nicht speziell beschränkt, normalerweise

liegt sie jedoch im Bereich von 0,01 bis 10 Mol, vorzugsweise 0,1 bis 5 Mol, pro Mol der Organometallverbindung.

5 (b) Verzweigte C_5-C_{12} - α -Olefine

Zu Beispielen für erfindungsgemäß eingesetzte verzweigte α -Olefine mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen gehören
3-Methyl-1-buten, 3,3-Dimethyl-1-buten, 3-Cyclohexyl-
10 1-buten, 3-Phenyl-1-buten, 4-Methyl-1-penten, 4,4-Dimethyl-1-penten, 3-Methyl-1-penten, 3-Methyl-1-hexen, 3,5,5-Trimethyl-1-hexen, 3-Ethyl-1-hepten, 3,7-Dimethyl-1-octen, 4,6,6-Trimethyl-1-hepten, Allylcyclopentan, Allylcyclohexan, 2-Allylnorbornen, Allylbenzol, Allyl-
15 toluol und Allylxylol. Vor allem 4-Methyl-1-penten wird besonders bevorzugt.

(c) Blockcopolymerisation

20 Das Herstellungsverfahren für die erfindungsgemäßen Blockcopolymeren umfaßt mindestens zwei Stufen, eine erste Stufe (A) zur Herstellung des Segments aus dem verzweigten C_5-C_{12} - α -Olefin, und eine zweite Stufe (B) zur Herstellung des Segments aus Propylen. Die Reihenfolge der
25 Durchführung der Stufen (A) und (B) unterliegt keiner speziellen Beschränkung, es ist jedoch wünschenswert, zuerst die Stufe (A) durchzuführen. Ein bevorzugtes Herstellungsverfahren für das Blockcopolymer wird nachstehend beschrieben.

30 In Stufe (A) wird das verzweigte C_5-C_{12} - α -Olefin in Gegenwart oder Abwesenheit eines Lösungsmittels polymerisiert. Zu Beispielen für das verwendbare Lösungsmittel gehören gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Butan, Pentan, Hexan und Heptan, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol und Xylol und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclopentan und Cyclohexan.

Andererseits kann auch eine Massepolymerisation durchgeführt werden, in der das verzweigte C_5-C_{12} - α -Olefin selbst das Lösungsmittel darstellt.

5 Die Polymerisationstemperatur beträgt nicht mehr als $50^{\circ}C$, vorzugsweise 20 bis $50^{\circ}C$. Wenn die Polymerisationstemperatur außerhalb dieses Bereiches liegt, wird die Wärmebeständigkeit des gebildeten Polymeren nicht verbessert.

10 Die Polymerisationsdauer unterliegt keiner speziellen Beschränkung, normalerweise liegt sie im Bereich von 1 bis 1000 Minuten, vorzugsweise von 5 bis 300 Minuten.

Die Einstellung des Molekulargewichts kann in gewissem
15 Umfang durch Veränderung der Polymerisationsbedingungen, wie der Polymerisationstemperatur und des Molverhältnisses des Katalysators erfolgen, die Zugabe von Wasserstoff zu dem Polymerisationssystem ist jedoch zu diesem Zweck wirksamer.

20 Nach der Polymerisation wird das in Stufe (A) zurückgebliebene verzweigte α -Olefin durch eine geeignete Methode entfernt, wie durch Ausspülen oder Destillation, und danach wird die Polymerisation von Propylen in Stufe (B)
25 durchgeführt.

Die Polymerisation von Propylen erfolgt in der Dampfphase in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels oder unter Anwendung von Propylen selbst als Lösungsmittel. Als iner-
30 tes Lösungsmittel können die gleichen Lösungsmittel eingesetzt werden, wie sie in Stufe (A) verwendet werden.

Die Polymerisationsbedingungen in Stufe (B) umfassen eine Temperatur von nicht weniger als $50^{\circ}C$; vorzugsweise
35 50 bis $90^{\circ}C$, insbesondere mehr als $50^{\circ}C$, und eine Polymerisationsdauer, die keiner speziellen Beschränkung unterliegt, jedoch gewöhnlich im Bereich von 1 bis 1000 Minuten, vorzugsweise von 5 bis 300 Minuten, liegt.

3541959

Polymerisationstemperaturen außerhalb dieses Bereiches führen zu einer verminderten Polymerisationsrate oder zu einer verschlechterten Stereospezifität des gebildeten Copolymeren.

5

Die Einstellung des Molekulargewichts kann in wirksamer Weise durch Zusatz von Wasserstoff erfolgen.

10 Erforderlichenfalls kann vor der Polymerisation in Stufe (B) eine Vorpolymerisation unter Verwendung von Propylen durchgeführt werden. In diesem Fall wird diese Vorpolymerisation 5 bis 120 Minuten bei einer Temperatur von 20 bis 50°C durchgeführt. Durch diese Behandlung werden die Teilcheneigenschaften des gebildeten Polymeren
15 verbessert.

Zur genaueren Beschreibung der Erfindung werden die nachstehenden Beispiele gegeben, ohne daß diese auf die Beispiele beschränkt sein soll.

20 Zunächst werden die Meßmethoden für verschiedene Werte in diesen Beispielen beschrieben.

(1) Schmelzpunkt

25 Eine Probe (etwa 10 mg) wird in ein Differential-Scanningcalorimeter (SSC/580 DSC 20, hergestellt von Seiko Denshi Kogyo K.K.) eingesetzt und 5 Minuten bei 260°C gehalten. Dann wird die Temperatur in einer Rate von 10°C/min auf 40°C vermindert und die Probe 5 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Dann wird die Temperatur in einer Rate von 10°C/min erhöht und ein während des Erhitzens auftretendes Maximum (peak) wird als Schmelzpunkt gemessen.

35 (2) Wärmeverformungstemperatur

Eine Probe, die mit Hilfe einer Plattenpreßmethode hergestellt worden ist, wird zur Bestimmung der Wärmever-

formungstemperatur unter einer Belastung von $4,64 \text{ kg/cm}^2$ gemäß ASTM D-648-70 gemessen. Aus Vorrichtung wird ein Prüfgerät für die Wärmeverformung verwendet, das von Toyo Seiki K.K. hergestellt wird.

5

(3) Biege-Elastizitätsmodul

Gemessen nach ASTM D-747-70 unter Verwendung einer Vorrichtung zur Messung der Steifigkeit vom Typ Olsen, hergestellt von Toyo Tester Kogyo K.K.

10

(4) Anteil an verzweigtem α -Olefin

Der Gehalt wird durch Infrarotspektroskopie gemessen, wobei eine vorher mit Hilfe einer infrarotspektroskopischen Methode und ^{13}C -NMR-Spektrographie erhaltene Eichkurve angewendet wird. Wenn beispielsweise 4-Methyl-1-penten als verzweigtes α -Olefin verwendet wird, wird dessen Gehalt aus dem Verhältnis A_{974}/A_{920} und der Eichkurve erhalten (A bedeutet die Absorption bei der Wellenzahl (cm^{-1}) mit den angegebenen Werten).

20

(5) Extraktionsrückstand bei Extraktion mit n-Heptan

Der Rückstand (in Gewichtsprozent) nach der Extraktion des pulverförmigen Copolymeren in siedendem n-Heptan während 7 Stunden im Soxhlet-Extraktor.

25

Beispiel 1

30

(a) Herstellung der festen Katalysatorkomponente

10 g (105 mMol) wasserfreies Magnesiumchlorid, 1,84 ml (8,8 mMol) Vinyltriethoxysilan und 1,2 ml (4,6 mMol) Triphenylphosphit wurden in ein Mühlengefäß aus rostfreiem Stahl gegeben, das ein Innenvolumen von 400 ml hatte und 25 Kugeln aus rostfreiem Stahl mit einem Durchmesser von jeweils 1,27 cm enthielt, und 6 Stunden lang

35

3541959

unter einer Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur in der Kugelmühle gemahlen. Danach wurde 0,34 g (2 mMol) Diphenylether zugesetzt, wonach weitere 16 Stunden unter einer Stickstoffatmosphäre in der Kugelmühle gemahlen wurde. 5 g des gebildeten festen Pulvers und 20 ml Titan-tetrachlorid wurden in einen 200 ml-Rundkolben gegeben und 2 Stunden lang unter einer Stickstoffatmosphäre bei 100°C gerührt. Um überschüssiges Titan-tetrachlorid zu entfernen wurde dann das Reaktionsgemisch mit Hexan ge- waschen, bis in der Waschflüssigkeit kein Titan-tetra- chlorid mehr festgestellt wurde. Durch anschließendes Trocknen unter vermindertem Druck wurde eine feste Kata- lysatorkomponente erhalten, die 26 mg Titan pro Gramm enthielt.

15

(b) Polymerisation

Ein 3 l-Autoklav aus rostfreiem Stahl, der mit einem Induktionsrührer ausgestattet war, wurde mit Stickstoff gespült und mit 750 ml 4-Methyl-1-penten und schließlich mit 2,5 mMol Triethylaluminium, 1,4 mMol Phenyltriethoxy- silan und 50 mg der vorstehend hergestellten festen Kata- lysatorkomponente beschickt. Dann wurde Wasserstoff ein- geleitet, so daß sein Partialdruck in der Dampfphase 0,05 kg/cm² betrug, und schließlich wurde die Temperatur unter Rühren auf 50°C erhöht. Die Polymerisation von 4-Methyl-1-penten wurde 15 Minuten lang durchgeführt.

Danach wurde 4-Methyl-1-penten aus dem Polymerisations- system herausgespült und 1500 ml Hexan zugeführt, wonach Wasserstoff eingeleitet wurde, so daß sein Partialdruck in der Dampfphase 0,05 kg/cm² betrug. Die Temperatur des Polymerisationssystems wurde auf 70°C erhöht. Propylen wurde dann kontinuierlich eingeleitet, wobei der Gesamt- druck bei 7 kg/cm² über Atmosphärendruck gehalten wurde, während die Polymerisation 15 Minuten lang durchgeführt wurde.

Danach wurde überschüssiges Propylen entnommen, das Reaktionsgemisch abgekühlt, der Reaktorinhalt entnommen

und getrocknet, wobei 86 g eines weißen Polymeren erhalten wurden. Dies ist die Gesamtmenge an Produkten einschließlich des amorphen Polymeren.

- 5 Die Katalysatoraktivität betrug 74000 g Copolymeres/g.Ti und die Menge an im Polymerisationslösungsmittel löslichem amorphem Polymeren betrug 4,8 Gewichtsprozent.

- 10 Die Eigenschaften des so erhaltenen Copolymeren sind in Tabelle 1 gezeigt.

3541959

Tabelle 1

| Beispiel | Erste Stufe | | | | Zweite Stufe | | | |
|----------|-----------------------|--|------------------|-------------|-----------------------|--|------------------|-------------|
| | Monomeres | Wasserstoff- Partialdruck kg/cm ² | Temperatur °C | Zeit min | Monomeres | Wasserstoff- Partialdruck kg/cm ² | Temperatur °C | Zeit min |
| 1 | 4-Methyl- 1-penten | 0,05 | 50 | 15 | Propylen | 0,05 | 70 | 15 |
| 2 | " | " | " | 120 | " | " | " | 20 |
| 3 | " | " | " | " | " | " | " | 5 |
| 4 | " | " | " | 300 | " | " | 50 | 3 |
| 5 | " | 0 | " | 120 | " | " | 70 | 25 |
| 6 | " | 0,05 | " | 60 | " | " | " | 10 |
| 7 | Propylen | " | 45 | 30 | 4-Methyl- 1-penten | " | 50 | 90 |
| 8 | 4-Methyl- 1-penten | " | 50 | 20 | Propylen | " | 70 | 20 |
| 9 | " | " | " | 30 | " | " | " | 35 |

3541959

Tabelle 1 (Fortsetzung)

| Beispiel | Polymer- ausbeute g | Lösungsmittel- lösliches Polymeres Gew.-% | Katalysator- aktivität, g.Polymeres/ g.Ti | Grenzviskositäts- zahl dl/g | n-Heptan- Extraktions- rückstand Gew.-% | Anteil an 4-Methyl- 1-penten Gew.-% |
|----------|---------------------------|--|--|-----------------------------------|--|--|
| 1 | 86 | 4,8 | 74000 | 2,5 | 93,8 | 12,5 |
| 2 | 132 | 5,7 | 102000 | 2,8 | 91,6 | 22,5 |
| 3 | 74,7 | 5,8 | 58000 | 3,1 | 93,6 | 41,0 |
| 4 | 63 | 6,0 | 48000 | 2,7 | 90,4 | 89,6 |
| 5 | 119 | 6,4 | 92000 | 3,4 | 92,3 | 18,5 |
| 6 | 139 | 4,0 | 107000 | 2,1 | 91,2 | 34,0 |
| 7 | 92,6 | 2,9 | 71000 | 2,2 | 91,3 | 20,0 |
| 8 | 63 | 5,9 | 95500 | 2,5 | 90,2 | 18,5 |
| 9 | 101 | 8,4 | 51800 | 2,7 | 89,2 | 16,4 |

Tabelle 1 (Fortsetzung)

| 5 | Beispiel | Schmelzpunkt °C | Biege-Elastizitäts- modul kg/cm ² | Wärmever- formungs- temperatur °C |
|----|----------|--------------------|--|--|
| | 1 | 161 240 | 11300 | 123 |
| 10 | 2 | 157,5 240 | 11200 | 128 |
| | 3 | 152,5 238 | 10500 | 106 |
| 15 | 4 | 156 240 | 9900 | 87 |
| | 5 | 158 240 | 11500 | 129 |
| 20 | 6 | 151,5 239 | 11200 | 124 |
| | 7 | 159 239 | 11400 | 126 |
| 25 | 8 | 159 239 | 10700 | 125 |
| | 9 | 160 239 | 11600 | 124 |

Beispiel 2

Unter Verwendung des in Beispiel 1 hergestellten Katalysators wurde die Polymerisation in gleicher Weise wie in
5 Beispiel 1 durchgeführt, mit der Abänderung, daß die Polymerisationsdauer für 4-Methyl-1-penten auf 120 Minuten und die für Propylen auf 20 Minuten eingestellt wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

10 Das so erhaltene Copolymere wurde unter Bildung eines Films heißgepreßt und dieser durch IR-Spektroskopie gemessen. Die Ergebnisse sind in der beigefügten Zeichnung gezeigt.

15 Wenn das Polymere einer Fraktionierung mit Hilfe eines Decalin/Butylcarbitol-Systems unterworfen wurde, war es unmöglich, die Propyleneinheiten und die 4-Methyl-1-penteneinheiten voneinander zu trennen.

20 Beispiele 3 bis 6

Die Verfahrensweise des Beispiels 1 wurde wiederholt, mit der Abänderung, daß die Polymerisationsbedingungen in der in Tabelle 1 gezeigten Weise verändert wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 7

Die Polymerisation wurde in gleicher Weise wie in Beispiel
30 1 durchgeführt, mit der Abänderung, daß als erste Stufe des Polymerisationsverfahrens die Polymerisation von Propylen 30 Minuten lang bei 45°C und als zweite Polymerisationsstufe die Polymerisation von 4-Methyl-1-penten 90 Minuten lang bei 50°C durchgeführt wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Vergleichsbeispiele 1 und 2

Unter Verwendung des in Beispiel 1 hergestellten Katalysators wurde die Homopolymerisation von Propylen und die
5 Homopolymerisation von 4-Methyl-1-penten durchgeführt.
Die Polymerisationsbedingungen und die Polymerisationsergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Vergleichsbeispiele 3 und 4

10 Unter Verwendung des in Beispiel 1 hergestellten Katalysators wurden Copolymere mit Anteilen an 4-Methyl-1-penten von 3 Gewichtsprozent und von 97 Gewichtsprozent hergestellt. Die Polymerisationsbedingungen und die Eigen-
15 schaften der Copolymeren sind in Tabelle 2 gezeigt.

3541959

Tabelle 2 (Fortsetzung)

| Vergleichs- beispiel | Polymerausbeute g | Lösungsmittel- lösliches Polymeres Gew.-% | Katalysator- aktivität g.Copolymeres/ g.Ti | Grenzviskositäts- zahl dl/g | n-Heptan- Extraktions- rückstand Gew.-% |
|-------------------------|----------------------|--|---|-----------------------------------|--|
| 1 | 220 | 1,0 | 161000 | 1,6 | 98,0 |
| 2 | 25,3 | 5,9 | 20000 | 2,9 | 95,3 |
| 3 | 136 | 3,8 | 105000 | 1,9 | 96,2 |
| 4 | 42 | 7,9 | 32000 | 3,0 | 93,7 |
| 5 | 108 | 14,8 | 83000 | 2,1 | 91,3 |
| 6 | - | - | - | 1,8 | - |

3541959

Tabelle 2 (Fortsetzung)

| Vergleichs- beispiel | Anteil an 4-Methyl- 1-penten Gew.-% | Schmelzpunkt °C | Biege-Elastizitätsmodul kg/cm ² | Wärmeverformungstemperatur °C |
|-------------------------|--|--------------------|---|----------------------------------|
| 1 | - | 165 | 12000 | 120 |
| 2 | - | 240 | 10000 | 81 |
| 3 | 3 | 164,5 240 | 11000 | 120 |
| 4 | 97 | 240 | 10000 | 82 |
| 5 | 19 | 159 239 | 11600 | 122 |
| 6 | 20 | 164,8 239 | 11500 | 124 |

Vergleichsbeispiel 5

Unter Verwendung des in Beispiel 1 hergestellten Katalysators wurde die Polymerisation in gleicher Weise wie in
5. Beispiel 1 durchgeführt, mit der Abänderung, daß die erste Polymerisationsstufe während 15 Minuten bei 70°C und die zweite Polymerisationsstufe während 60 Minuten bei 50°C vorgenommen wurden. Das gebildete Copolymere enthielt 19 Gewichtsprozent 4-Methyl-1-penten. Die Menge an im Polymerisationslösungsmittel löslichem amorphen Polymeren
10 betrug 14,8 % und war somit extrem hoch im Vergleich mit der Menge dieses Polymeren in Beispiel 2. Die anderen Eigenschaften sind in Tabelle 2 gezeigt.

15 Beispiel 8

(a) Herstellung der festen Katalysatorkomponente

10 g wasserfreies Magnesiumchlorid und 0,5 ml 1,2-Dichlor-
20 ethan wurden in ein Gefäß aus rostfreiem Stahl gegeben, das ein Fassungsvermögen von 400 ml hatte und 25 Kugeln aus rostfreiem Stahl mit einem Durchmesser von jeweils 1,27 cm enthielt, und das Gemisch wurde in der Kugelmühle 16 Stunden unter einer Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur gemahlen. 5 g des gebildeten festen Pulvers und
25 20 ml Titan-tetrachlorid wurden in einen 200 ml-Rundkolben gegeben und 2 Stunden bei 100°C unter einer Stickstoffatmosphäre gerührt. Um überschüssiges Titan-tetrachlorid zu entfernen, wurde dann das Reaktionsgemisch mit Hexan
30 gewaschen, bis in der Waschflüssigkeit Titan-tetrachlorid nicht mehr festzustellen war. Nach dem anschließenden Trocknen unter vermindertem Druck wurde eine feste Katalysatorkomponente erhalten, die, pro Gramm, 13,2 mg Titan enthielt.

35

(b) Polymerisation

Die Polymerisation wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, mit der Abänderung, daß die vorstehend
5 hergestellte feste Katalysatorkomponente eingesetzt wurde. Die Eigenschaften des gebildeten Copolymeren sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 9

10

(a) Herstellung der festen Katalysatorkomponente

9,5 g eines Reaktionsprodukts, das bei 300°C durch 4-stündige thermische Umsetzung von 40 g Magnesiumoxid und 133 g
15 Aluminiumtrichlorid erhalten worden war, und 1,7 g Titan-tetrachlorid wurden in ein Mühlengefäß aus rostfreiem Stahl mit einem Innenvolumen von 400 ml gegeben, das 25 Kugeln aus rostfreiem Stahl mit einem Durchmesser von jeweils 1,27 cm enthielt, und in der Kugelmühle 16 Stunden
20 lang unter einer Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur gemahlen. Das gebildete feste Pulver enthielt 39 mg Titan pro Gramm.

(b) Polymerisation

25

Die Polymerisation wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, mit der Abänderung, daß die vorstehend hergestellte feste Katalysatorkomponente eingesetzt wurde. Die Eigenschaften des gebildeten Copolymeren sind in
30 Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 6

40 g Polypropylen (das in Vergleichsbeispiel 1 hergestellt
35 wurde) und 10 g Poly-4-methyl-1-penten (das in Vergleichsbeispiel 2 hergestellt wurde) wurden 5 Minuten lang bei 260°C mit Hilfe einer Knetvorrichtung (Plastograph,

hergestellt von Toyo Seiki K.K.) in einer Stickstoffatmosphäre verknetet, um ein Gemisch herzustellen. Die Eigenschaften dieses Gemisches sind in Tabelle 2 gezeigt.

- 5 In der beigefügten Zeichnung ist das IR-Spektrum einer Folie dargestellt, die durch Heißpressen aus einem erfindungsgemäßen Blockcopolymeren, hergestellt in Beispiel 2, erhalten wurde. Die Zahlenwerte in der Zeichnung bedeuten die Wellenzahl (cm^{-1}).

-29-

Nummer:
Int. Cl.4:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

35 41 959
C 08 F 297/08
27. November 1985
26. Juni 1986

